

PAT-NO: JP02001083288A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001083288 A
TITLE: MEDICAL X-RAY SHIELD MATERIAL
PUBN-DATE: March 30, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMASHITA, MICHIO	N/A
SAWADA, RYOSAKU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HANSHIN GIJUTSU KENKYUSHO:KK	N/A

APPL-NO: JP11300065

APPL-DATE: September 14, 1999

INT-CL (IPC): G21F001/10, B65D081/30 , C08J005/00 , C08K003/08 ,
C08K003/10
 , C08L027/06 , C08L031/04 , C08L101/00 , G03C003/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a harmless, light and practical X-ray shield material having similar X-ray shielding capability to lead, replaceable of lapping materials of X-ray film used for shielding medical X-ray and high polymer materials containing lead foil, lead powder or lead compound used for number seal and the like for discrimination.

SOLUTION: A medical X-ray shield material consists of composite of organic high polymer containing at least one of bismuth, bismuth compound, wolfram or wolfram compound as an X-ray shield material or composing 15 to 95% of one of barium compound, antimony compound, tin or tin compound. This

composite
material does not use such materials as lead currently used a plenty
and being
harmful to environment and provides a material X-ray shielding
capability
identical to lead.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-83288

(P2001-83288A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁸ (参考)
G 2 1 F 1/10		G 2 1 F 1/10	3 E 0 6 7
B 6 5 D 81/30		B 6 5 D 81/30	D 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00		C 0 8 J 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
	3/10	3/10	

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-300065

(22) 出願日 平成11年9月14日 (1999.9.14)

(71) 出願人 000143905

株式会社阪神技術研究所

兵庫県西宮市久保町4番18号

(72) 発明者 山下 三千雄

京都府乙訓郡大山崎町円明寺横林10

(72) 発明者 澤田 良作

兵庫県西宮市獅子ヶ口町16-39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用X線遮蔽材料

(57) 【要約】

【目的】 医療用のX線を遮蔽するために用いられるX線フィルムの包装用材料、識別用ナンバーシール等を使用される鉛箔や鉛粉、鉛化合物を含有する高分子材料に代わって鉛と同等のX線遮蔽性を有し、無毒、軽量で実用的なX線遮蔽材料を提供することを目的とする。

【構成】 X線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種、またはこれらの1種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫または錫化合物のうち少なくとも1種を複合して15～95%含むことを特徴とする有機高分子との複合材料よりなる医療用X線遮蔽材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機高分子材料とX線遮蔽材からなる医療用X線防護材料においてX線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を15～95重量%含むことを特徴とする複合材料。

【請求項2】有機高分子材料とX線遮蔽材からなる医療用X線防護材料においてX線遮蔽材としてビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を合わせて20～95重量%含むことを特徴とする複合材料。

【請求項3】有機高分子材料が塩化ビニール樹脂若しくはEVA樹脂である請求項1又は請求項2に記載の複合材料。

【請求項4】歯科用X線フィルムの包装材料である請求項1～請求項3のいずれかに記載の複合材料。

【請求項5】歯科用X線フィルム識別用ナンバーシートである請求項1～請求項3のいずれかに記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は医療用に使用されるX線を遮蔽するために用いられるX線フィルムの包装用材料とりわけ歯科X線フィルム用包装材料、識別用ナンバーシール等に使用される鉛を含まないX線を遮蔽する材料に関する。

【0002】

【従来の技術】X線を遮蔽する材料としてはこれまで主として鉛を含む複合材料が使用されてきた（JIS Z 4806、Z 4801）。しかし鉛は人体に吸収されると有害であり、その取扱いや廃棄には特別の注意が必要である。すなわち取扱いには鉛中毒予防規則による厳しい規制があり、廃棄には特定有害産業廃棄物として外界への侵出を遮断した処分が必要である。したがって焼却や埋立て等によって環境を汚染する恐れのある用途には使用が制限されねばならず、鉛を使用しないX線防護材料が求められている。

【0003】鉛を使用しないX線遮蔽性材料も提案されているが、バリウム化合物、錫又は錫化合物（特公平2-54934、実開平1-96877）やアンチモン化合物（特開平3-185057）では単独では、鉛の代替としてX線遮蔽効果が不十分であったり、透明なX線遮蔽材を得るための特殊な化合物を使用（特開平4-329399）したりしている。

【0004】タングステンも焼結体として放射線遮蔽材料として使用されたり、（特開平4-43997）繊維状にして加工して衣服や帽子用の紫外線等の有害放射線遮蔽用布地とすることも提案されている（特開平8-179090）。またビスマスも透明プラスチック中に均

一に分散させてX線診断用の透明フィルターとしてX線遮蔽材料とすることが提案されている（特開昭55-57200）。

【0005】しかし医療用に一般に使用されるX線フィルムの包装用に使用される材料として鉛を含まないX線を遮蔽する実用的材料はなかった。したがって例えば歯科用X線フィルムには鉛箔や鉛化合物を含有する樹脂シートが使用されているのが現状である。また識別用ナンバーシールにも鉛粉や鉛化合物を含むX線遮蔽材料が使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は人体及び環境に有害な鉛を使用しないで鉛と同等のX線遮蔽性のある複合材料を提供するものである。すなわち鉛は有害であるばかりでなく、重いために使用に際して制約を受ける。またバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物等の場合、X線遮蔽性が鉛より大幅に劣るためにシート状で使用する場合必要なX線遮蔽性を確保するには厚みが厚くなって実用に供しえない問題があった。そこで本発明は無毒、軽量、安価な実用的X線遮蔽材料が求められていることに対応するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の問題を解決するために本発明者等は鉛のような有害でない物質でX線遮蔽性のある各種物質を探索した結果、ビスマス及びビスマス化合物が鉛及び鉛化合物以上にX線遮蔽性があることを見出した。またタングステン及びタングステン化合物も鉛及び鉛化合物と同等のX線遮蔽性があることを見出した。またバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のX線遮蔽性は鉛及び鉛化合物に比べて大幅に劣るもののビスマス及びビスマス化合物やタングステン及びタングステン化合物と複合して配合することによって効率的なX線遮蔽性が得られることを見出した。

【0008】X線遮蔽性は一般的に密度の大きい物質、あるいは原子番号の大きい物質が大きいと考えられているが、X線防護衣等に用いた場合、重量増は取り扱いや着用性の点で好ましくない。本発明は単独の物質によるX線遮蔽性が複合することによってより効率的になることを見出し、これによって鉛及び鉛化合物に代わる経済的なX線防護材料を実現可能としたものである。

【0009】すなわち本発明はX線遮蔽性の大きいビスマス及びビスマス化合物、タングステン及びタングステン化合物のうち少なくとも1種を15～95重量%（以下%は重量%を示す）を含むことを特徴とする医療用X線遮蔽材料である。また安価で資源の豊富なバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を複合して合計で20～95%を配合し、高分子材料と混練することを特徴とする実用的な鉛代替X線遮蔽材料を提供するものである。特にバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1

種を複合する場合は、より軽量化と経済性を同時に実現出来る。

【0010】以下に本発明について詳述する。本発明においてビスマスとしては粉碎法やアトマイズ法で作成される金属ビスマス粉、ビスマス化合物としては酸化ビスマス、硝酸ビスマス等が使用される。タングステン及びタングステン化合物としては金属タングステン粉、酸化タングステン粉、タングステンカーバイド粉、その他タングステンとの無機化合物が使用される。タングステン系では金属タングステン粉の原料である酸化タングステンやAPT（パラタングステン酸アンモニウム）が20μm以下の微粉末として容易に入手出来、還元工程が不要なため安価であり、高分子材料との複合配合としては好ましい。またバリウム化合物としては硫酸バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム、チタン酸バリウム等が使用でき、アンチモン化合物としては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、錫または錫化合物としては金属錫粉、酸化第一錫、酸化第二錫等が使用される。これらのX線遮蔽物質は微細な粒度好ましくは金属粉では100メッシュ又は300メッシュより微細な粒度、金属粉以外では平均粒度20μm以下の微細な粉末として使用される。

【0011】このようなX線遮蔽物質のゴムや樹脂への添加量は必要とされるX線遮蔽性、許容される防護材料を使用する製品の厚さ、コスト等と使用するX線遮蔽物質の性能によって決定される。ビスマス系及びタングステン系は鉛と同一重量比添加された場合、鉛に対してそれぞれ約1.1倍、約0.9倍のX線遮蔽性があり、鉛とはほぼ同一重量の含有量で代替可能である。しかしゴムや樹脂との複合材料として板状やフィルム状に成形するためには95%以上では成形困難であり、15%以下ではX線遮蔽性が十分得られず、15~95%の添加、望ましくは30~70%の添加量が良い。バリウム系、アンチモン系、錫系はビスマス系やタングステン系の鉛系に比較して高価で資源的にも制約があり、比重も大きいという問題点をカバーするために複合添加するものであり、20~95%の添加は上記と同様95%以上では成形困難であり、20%以下ではX線遮蔽性が十分得られないためである。

【0012】歯科口内法用X線フィルムでは国際規格（ISO3665）で厚みが2mm以下と定められており、フィルムの厚み（0.2~0.5mm）を考慮するとX線遮蔽に使用出来る厚みは1.5mm以下、好ましくは1.0mm以下に制約される。またX線遮蔽能力は鉛当量で0.05mm以上という制約があるので樹脂とX線遮蔽物質と配合した包装材料としての厚みも鉛当量0.05mmでのシートの厚みが1.5mm以下好ましくは1.0mm以下であることが望ましい。

【0013】本発明において使用される高分子材料とはゴムや樹脂である。ゴムとしては天然ゴム、合成ゴムの

いずれでもよく、添加物として硫黄、カーボンブラック、老化防止剤等が添加できる。また樹脂としては塩化ビニール、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、EVA樹脂等の熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂やフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が使用される。限定された用途例えば歯科用X線フィルムの包装材料としては軟質塩化ビニール樹脂、EVA樹脂、ポリオレフィン樹脂が使用できる。樹脂に対する添加物としては上記のX線遮蔽物質以外にカップリング剤、金属石鹸等の滑剤、カーボンブラック等の着色剤、帯電防止剤、可塑剤、安定剤、顔料等が必要量添加できる。

【0014】上記のようなX線遮蔽物質や各種の添加物をゴムや樹脂と混練し、均一な複合材料を得るためにはあらかじめ使用濃度がそれ以上の濃度に混練したコンパウンドを最終混練時に使用するとよい。本発明の複合材料を製造するには上記のような材料を配合、均一に混合し、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いてコンパウンドを作成し、所定の粒度に整粒した後、押出機、射出成形機、プレス、カレンダーロール、印刷、塗装等の手段により、最終的な形状にして使用できる。

【0015】本発明はX線遮蔽材料として鉛を使用しないだけでなく、複合材料に使用される材料にも鉛と同様に環境ホルモンとして内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質を使用しないことが好ましい。例えば塩化ビニールとの配合では通常フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）やアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）のような可塑剤が使用されるが、いずれも内分泌攪乱作用を有すると疑われる物質のリスト（環境庁1998）に載っている。本発明では塩化ビニールの可塑剤としてポリエステル系、脂肪酸エステル系のような上記リストに載っていないものを使用するのが好ましい。また塩化ビニールも焼却の条件によってはダイオキシンのような有害な塩素化合物を発生する恐れがあるので、EVA樹脂やオレフィン樹脂のような塩素を含まない樹脂を使用するのが好ましい。

【0016】本発明の用途の中で歯科口内法X線フィルム用包装材料やそれらに使用されるナンバーシールの場合、体内に一時的にでも入れて使用するの以上記の安全性は重要である。

【0017】

【発明の効果】本発明の複合材料は現在大量に使用されている環境に有害とされる鉛等の物質を使用しないで鉛と同等のX線遮蔽性のある材料を提供するものである。本発明によって医療用に使用されX線遮蔽用のフィルム包装材料、ナンバーシール等で鉛及び鉛化合物を使用することなく、実用的に使用出来る安全な複合材料が実現可能となった。

【0018】以下実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【実施例1】

塩化ビニール樹脂 32%
 ポリエステル系可塑剤 10%
 ステアリン酸系可塑剤 5%
 カーボンブラック(着色剤) 2%
 ステアリン酸バリウム(安定剤) 1%
 酸化ビスマス(X線遮蔽剤) 50%
 上記の材料を十分混合、混練した後、4mmの厚さのシートを作成した。X線遮蔽性の評価は朝日レントゲン製X線発生装置(定格90KV、20mA)を用いサンプルシートを透過したX線をISO3665で規定されているD感度フィルムに感光させ、鉛箔(0.07mm厚さ)を透過した場合と比較することによって鉛当量を測定した(JISZ4501参照)。

【0019】ISO3665で規定されている歯科用X線フィルムに対応した鉛当量0.05mm以上と全体厚さ2mm以下の制約より、各X線遮蔽物質を評価した。また遮光性はサンプルシートに密封した上記D感度フィルムをSEIKO X-RAY ACCESSORYシャ-カステンにより20W蛍光灯の10cm上及び明るい*

*窓際に1ヶ月放置した後の感光の度合いを濃度計で測定した。

【0020】表1に鉛当量、0.05mmPb相当厚さ、ISO3665厚さ評価、遮光性、比重、環境評価等の測定結果を示す。ISO3665厚さ評価は歯科用X線フィルムとして使用する場合厚さに制限があることから0.05mmPb相当の厚さが1.5mm以上を×、1.0~1.5mmを○、1.0mm以下を◎と評価した。また環境評価は法律の規制等により環境を汚染するとされているものを×とし、規制値のあるものを○、規制値のないものを◎とした。

【0021】

【実施例2~5】、

【比較例1~3】実施例1においてX線遮蔽材として酸化ビスマスに変えて他の物質を使用した以外は実施例1と同様に実施して得られた結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
X線遮蔽物質名(wt%)	Bi ₂ O ₃ 50	金属 Bi 粉 →	W 粉 →	WC 粉 →	WO ₃ 粉 →	Pb+PbO →	La ₂ O ₃ →	BaSO ₄ →
鉛当量(0.4mm)シート換算 Pb 量	0.036	0.037	0.029	0.026	0.021	0.033	0.013	0.011
0.05mmPb 相当シート厚さ(mm)	0.56	0.54	0.69	0.77	0.95	0.81	1.54	1.82
歯科用としての厚さ評価	◎	◎	◎	◎	○	◎	×	×
遮光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.05	2.05	2.19	2.00	1.90	2.03	1.80	1.80
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎

【0023】

30※す。

【実施例6~13】X線遮蔽材を複合して使用する以外

【0024】

は実施例1と同様に実施して得られた結果を表2に示 ※

【表2】

項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
X線遮蔽物質名(wt%)	W 粉 37	W 粉 27	Bi ₂ O ₃ 35	Bi ₂ O ₃ 23	Bi ₂ O ₃ 15	Bi ₂ O ₃ 30	Bi ₂ O ₃ 20	Bi ₂ O ₃ 15
	BaSO ₄ 13	BaSO ₄ 23	BaSO ₄ 15	BaSO ₄ 27	BaSO ₄ 35	Sb ₂ O ₃ 15	Sb ₂ O ₃ 25	Sb ₂ O ₃ 35
鉛当量(0.4mm)シート換算 Pb 量	0.024	0.020	0.030	0.024	0.018	0.033	0.030	0.027
0.05mmPb 相当シート厚さ(mm)	0.83	1.00	0.67	0.83	1.11	0.61	0.67	0.74
歯科用としての厚さ評価	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
遮光性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比重	2.22	2.10	1.95	1.92	1.89	1.91	1.88	1.87
環境評価	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○

【0025】

【実施例14~18】、

【比較例4~6】エポキシ樹脂粉末と表3に示す各種のX線遮蔽物質を十分混合した後、φ20×3の形状にプレス圧5トン/m²で成形し、200℃で30分間硬化させ、実施例1と同様の方法で鉛当量を測定した。なお★50

★実施例、比較例で配合組成が100%に満たない場合はX線遮蔽効果のほとんどない無機添加物としてタルクを添加した。

【0026】

【表3】

7					8			
項目	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(配合組成)	(wt%)							
エポキシ樹脂	5	10	5	6	10	10	10	10
金属 Bi 粉	0	5	0	5	0	11	0	0
Bi ₂ O ₃	12	0	10	0	16	0	0	0
W 粉	0	10	0	0	0	0	14	0
Sb ₂ O ₃	0	0	65	0	0	0	0	0
Sn 粉	0	0	0	55	0	0	0	21
BaSO ₄	83	75	20	34	0	0	0	0
タルク	0	0	0	0	74	79	76	69
鉛当量(mm) (0.4mm 換算)	0.048	0.050	0.076	0.098	0.015	0.012	0.011	0.013
0.05mmPb 相当 シート厚さ(mm)	0.42	0.40	0.26	0.20	1.31	1.69	1.87	1.57

【0027】表1～表3に示したように、実施例1～18の配合で0.05mmPb相当のシートを作成した場合いずれも1.5mm以内で作成可能であり、実用的な範囲である。また複合配合した実施例6～13ではビスマス又はタングステンの単独配合に比べて比重が小さく、軽量化されている。それに対して比較例の配合で0.05mmPb相当のシートを作成した場合、比較例1の鉛を配合した場合を除き、1.5mm以上となり実用的でない。

【0028】

【実施例19】塩化ビニル樹脂10%、脂肪酸系可塑剤9%、ステアリン酸系安定剤1%、タングステン粉80%を十分混合してペースト状として塩化ビニル樹脂のシートに1から100までのナンバーを印字、加熱、冷却によりシート上にナンバーを形成した。実施例1に示した同様の方法でX線遮蔽性の評価を行った。その結果0.20mmのナンバー厚さの場合、鉛粉を使用した場合と同様の明瞭なナンバー像が得られた。

【0029】

【実施例20】アクリル樹脂20%、酸化ビスマス80%を酢酸エチルを溶剤として十分混合してペースト状としてPET樹脂シートに印刷、加熱硬化して0.2mmの厚さのナンバーシートを作成した。実施例19と同様の評価を行った。鉛粉を使用した場合と同様の明瞭なナンバー像が得られた。

【0030】以下に本発明の好ましい実施態様について列挙する。ただし本発明をこれらに限定するものではない。

(1) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又は*

*タングステン化合物のうち少なくとも1種を15%～95%含むことを特徴とする複合材料。

(2) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を15%～95%、塩化ビニル樹脂、EVA樹脂、オレフィン樹脂に含むことを特徴とする複合材料。

(3) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種を5～95%、バリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を10～90%複合して含むことを特徴とする複合材料。

(4) ビスマス又はビスマス化合物、タングステン又はタングステン化合物のうち少なくとも1種とバリウム化合物、アンチモン化合物、錫又は錫化合物のうち少なくとも1種を合計して20%～95%を塩化ビニル樹脂、EVA樹脂、オレフィン樹脂に複合して含むことを特徴とする複合材料。

(5) 上記(2)、(4)において塩化ビニル樹脂に含まれる可塑剤がポリエステル系、脂肪酸エステル系、フタル酸ジイソノニル(DINP)であることを特徴とする複合材料

(6) 上記(1)、(2)、(3)又は(4)の複合材料を使用した医療用のX線を遮蔽するために用いられる歯科用X線フィルム包装材料。

(7) 上記(1)、(2)、(3)又は(4)の複合材料を使用した医療用のX線を遮蔽するために用いられる防護材料を識別するために用いられる識別用ナンバーシート。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード(参考)
C08L 27/06		C08L 27/06	
31/04		31/04	Z
101/00		101/00	
G03C 3/00	510	G03C 3/00	510X
	560		560F

5 6 6

5 6 6 M

F ターム(参考) 3E067 AA12 AB99 AC01 BA01A
BB14A BB22A BC04A CA14
FA01 GD10
4F071 AA15X AA24 AA28X AB06
AB18 AE22 AF53 AH04
4J002 BB061 BD041 DA116 DD077
DE096 DE097 DE127 DE187
DF036 DG047 FD206 GB00
GG02